

ВЛИЯНИЕ ВЛАЖНОСТИ ЗЕЛЕННОЙ МАССЫ НА ЕЕ СПЕКТРЫ ДИФфуЗНОГО ОТРАЖЕНИЯ В БЛИЖНЕЙ ИНФРАКРАСНОЙ ОБЛАСТИ

Изучены спектры диффузного отражения зеленой массы в диапазоне влажности от 15 до 70 %. Установлены зависимости сигнала диффузного отражения от влажности для линий с максимумом поглощения на длинах волн 1445 и 1934 нм. Проведена обработка спектров диффузного отражения методом производных; установлено незначительное влияние полос поглощения белка, жира, крахмала на длинах волн поглощения 1445 и 1934 нм. Сделан вывод о возможности использования длин волн 1445 и 1934 нм в качестве аналитических в измерителях влажности зеленой массы.

Ключевые слова: влажность; диффузное отражение; инфракрасная спектроскопия; термогравиметрический метод; зеленая масса.

Diffuse reflectance spectra of the green mass with moisture ranging from 15 to 70 % were studied. By diffuse reflectance spectra the dependence of the optical density on moisture was analyzed for broadened lines with an absorption maximum at the wavelengths 1445–1934 nm. The diffuse reflectance spectra were analyzed using the derivatives method. During the studies conducted it was found that the influence of the absorption bands of protein, fat, starch at the wavelengths 1445 and 1934 nm is insignificant. Based on the results obtained, it was found that the wavelengths 1445 and 1934 nm may be used as the analytical ones for the green mass moisture meters.

Key words: moisture; diffuse reflectance; infrared spectroscopy; thermogravimetric method; green mass.

Повышение уровня метрологического обеспечения технологических процессов при заготовке кормов из трав силосных культур очень важно для сельского хозяйства. При уборке и заготовке кормов нет операций, оптимальное выполнение которых могло бы осуществляться без учета влажности. Нарушение технологических требований по влажности приводит к росту потерь и снижению качества кормов, превышению затрат топлива на сушку зеленых кормов в специализированных сушилках. Традиционные методы определения влажности (кондуктометрический, диэлькометрический, термогравиметрический [1–4]) в силу их длительности и трудоемкости мало пригодны для решения всего объема задач влагометрии кормов.

Среди средств контроля, позволяющих проводить анализ в потоке, особый интерес представляют инфракрасные анализаторы [1, 4], работающие в ближней инфракрасной области (простота пробоподготовки). Внедрение инфракрасных анализаторов в сельское хозяйство позволит снизить затраты на топливо при заготовке кормов, повысить их качество. Инфракрасные анализаторы применимы для широкого класса веществ: газов, жидкостей, твердых и сыпучих тел как органического, так и неорганического происхождения [2]. Один и тот же анализатор может использоваться для анализа различных материалов после незначительной перестройки.

Особенности метода ИК-спектроскопии – чувствительность, точность, воспроизводимость измерения, непрерывный неразрушающий контроль, бесконтактность и экспрессность анализа [3].

Методика исследования и пробоподготовки

Исследования проводились в диапазоне длин волн от 700 до 2700 нм на фурье-спектрометре MATRIX-I. В выбранном диапазоне вода имеет высокоинтенсивные полосы поглощения [4]. Сигнал

диффузного отражения вычислялся как логарифм отношения падающего излучения к отраженному – аналогично тому, как вычисляется оптическая плотность. Выбор данного прибора объясняется возможностью получения спектров диффузного отражения, что позволяет проводить анализ сыпучих и порошковых веществ.

Образцы изготавливались по ГОСТ 27548–97 «Корма растительные. Методы определения содержания влаги». Согласно этому ГОСТу на начальной стадии эксперимента образцы измельчались на отрезки средней длиной 1–3 см, после чего они подсушивались и проводился промежуточный контроль влажности зеленой массы на термогравиметрических весах Sartorius MA 45. Таким образом было изготовлено шесть образцов зеленой массы с влажностью в диапазоне от 15 до 70 %. Спектры диффузного отражения зеленой массы при различной влажности представлены на рис. 1.

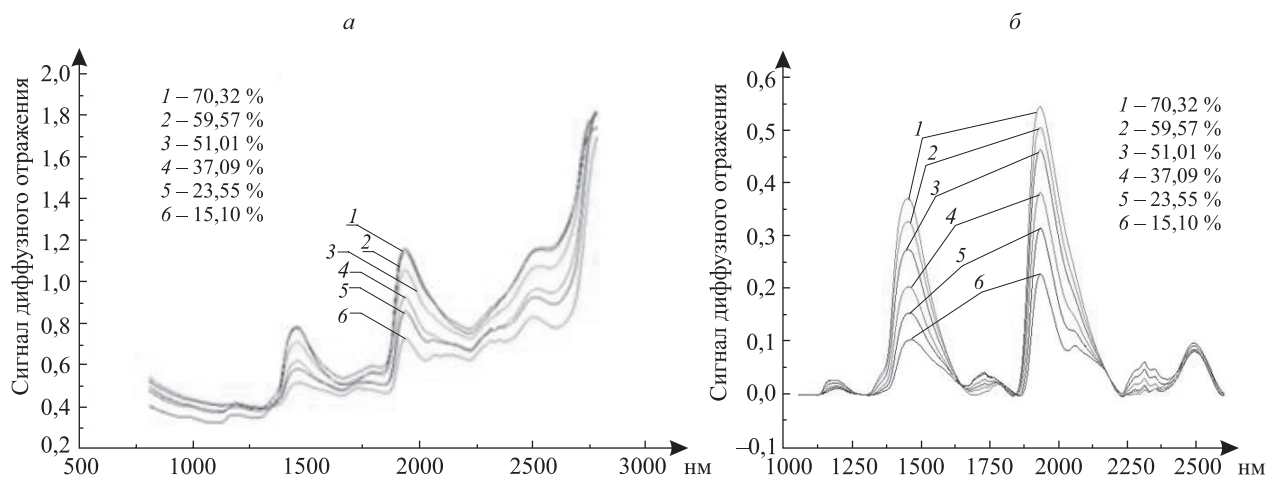


Рис. 1. Спектр диффузного отражения зеленой массы при различной влажности (а), тот же спектр диффузного отражения после устранения «тренда» (б)

Спектры диффузного отражения, как видно на рис. 1, обладают следующей характерной особенностью: при увеличении длины волны наблюдается тенденция возрастания общего сигнала – образуется «тренд» [4], что усложняет проведение дальнейшего анализа. Для устранения «тренда» нами использована функция спектрометра «нормировка». Возможны и более сложные методы устранения «тренда», например нормировка по среднеквадратичному отклонению [4]. Также на уровень фонового поглощения и общего наклона спектров диффузного отражения существенное влияние оказывает размер частиц, составляющих исследуемый материал [4]. Необходимо отметить, что уровень фонового поглощения может быть использован для определения размера частиц [5].

Измерения сигнала диффузного отражения проводились на длинах волн 1445 и 1934 нм.

При увеличении влажности, как следует из рис. 2, наблюдается линейный рост сигнала диффузного отражения. Необходимо отметить тот факт, что при рассмотрении спектров диффузного отражения сложных по составу объектов анализ может быть затруднен или не возможен из-за перекрытия рядом стоящих полос поглощения. В литературе [4] описан прием разрешения спектральных линий, основанный на регистрации производных от спектров диффузного отражения.

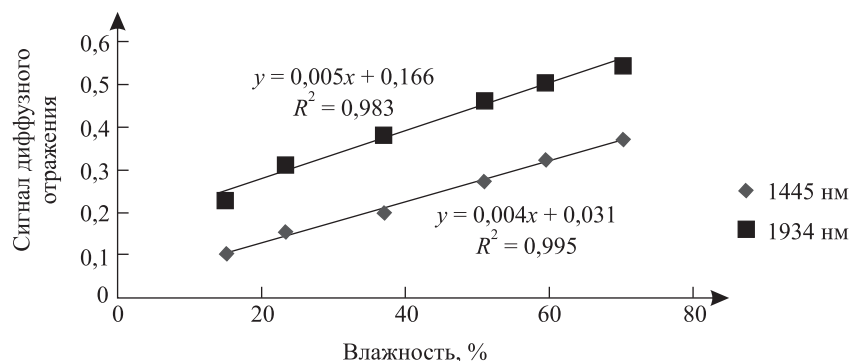


Рис. 2. Зависимость сигнала диффузного отражения от влажности зеленой массы в максимумах поглощения на длине волн 1445 и 1934 нм

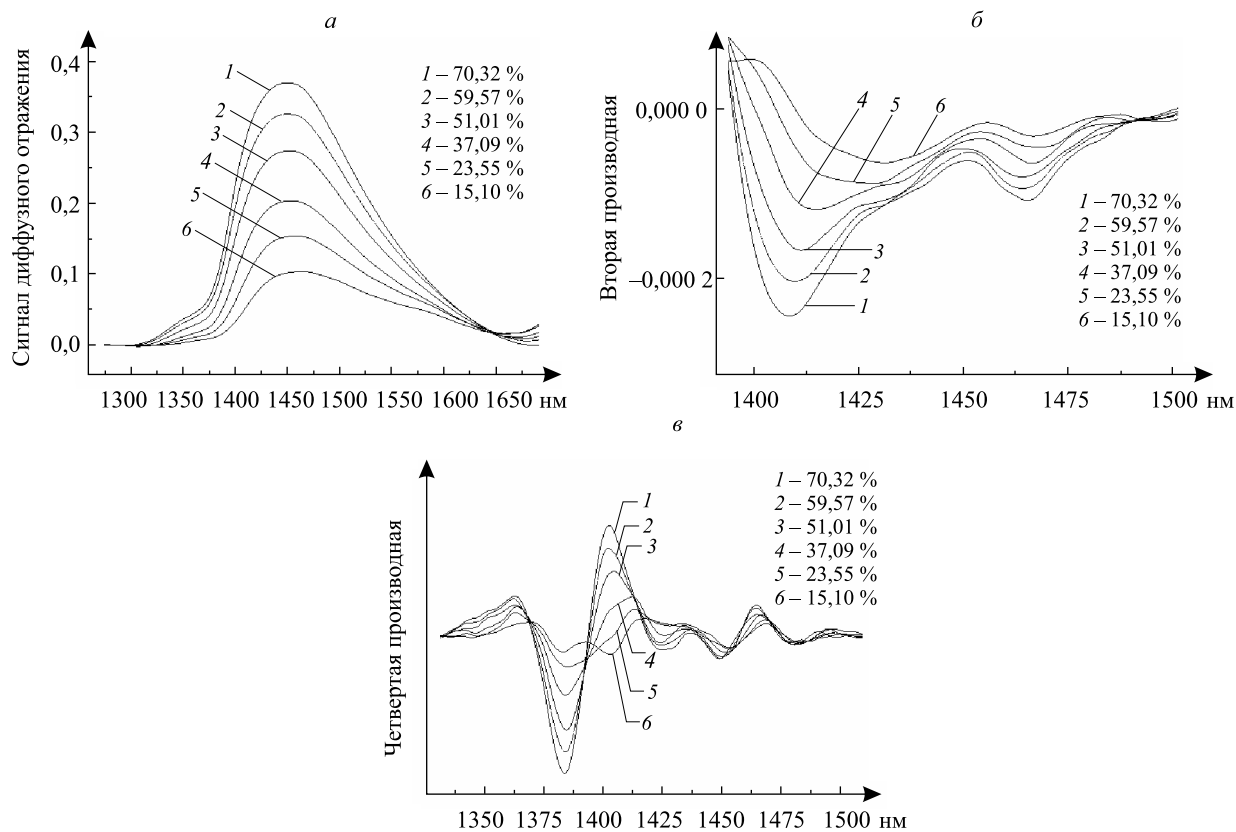


Рис. 3. Полоса с максимумом на длине волны 1445 нм (*a*), ее вторая (*б*) и четвертая (*в*) производные

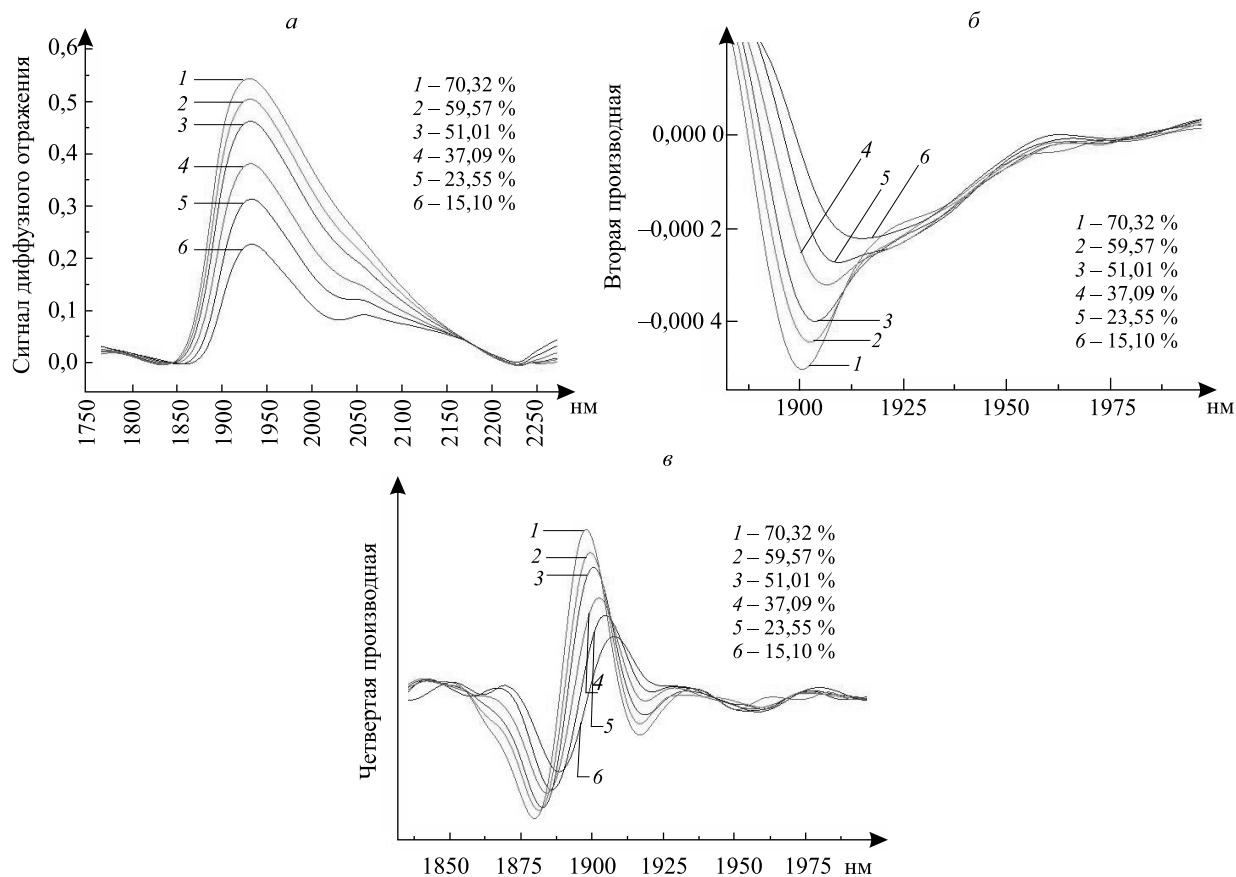


Рис. 4. Полоса с максимумом на длине волны 1934 нм (*a*), ее вторая (*б*) и четвертая (*в*) производные

Для определения наличия уширения линий были взяты производные от нормированного спектра. В зависимости от порядка производной точки перегиба превращаются в экстремумы, а экстремумы – в точки пересечения производной более высокого порядка. С ростом порядка дифференцирования прогрессивно уменьшается ширина пиков, что значительно улучшает разрешение полос, перекрывающихся в исходных спектрах.

Анализ рис. 3 и 4 позволяет сделать вывод о том, что полосы на длинах волн 1445 и 1934 нм являются уширенными, основной вклад в уширение дают полосы поглощения воды (1409, 1460, 1910 нм). Смещение максимумов линий на рис. 3, б, и 4, б, объясняется тем, что при уменьшении влажности начинает увеличиваться вклад полос жира (1410, 1433, 1900, 1930 нм), белка (1422, 1458, 1928 нм), крахмала (1430, 1927 нм). Для подтверждения незначительного вклада полос жира, белка и крахмала были вычислены производные четвертого порядка.

Из рис. 3, в, и 4, в, видно, что начинают проявляться полосы белка (1422, 1928 нм), крахмала (1430, 1928 нм) и жира (1433, 1930 нм), при различной влажности полосы имеют практически одинаковые значения производных, в то время как для линий поглощения воды наблюдается уменьшение значений производных. Вычисление производных спектров диффузного отражения значительно упрощает задачу идентификации и градуировки инфракрасных анализаторов и может служить основой для разработки методов определения питательных компонентов в зеленой массе.

В то же время в анализируемом диапазоне (15–70 %) влажности интенсивность диффузного отражения на длинах волн 1445 и 1934 нм хорошо описывается линейной зависимостью, несмотря на наличие полос поглощения жира, белка и крахмала. О малом вкладе говорит тот факт, что линии становятся различимыми только при четвертой производной от спектра диффузного отражения. Длины волн 1445 и 1934 нм могут быть использованы как аналитические в инфракрасных измерителях влажности зеленой массы.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Мухутдинов М., Мусаев Э. С. Оптические методы и устройства контроля влажности. М., 1986.
2. Митчелл Дж., Смит Д. Акватметрия. М., 1980.
3. Романов В. Г. Поверка влагомеров твердых веществ. М., 1983.
4. Крищенко В. П. Ближняя инфракрасная спектроскопия. М., 1997.
5. Соби́на Е. П. Влияние физико-химических факторов на спектры диффузного отражения в ближней инфракрасной области влажосодержащих порошкообразных веществ. Екатеринбург, 2009.

Поступила в редакцию 12.05.2014.

Валерий Георгиевич Белкин – кандидат физико-математических наук, директор по развитию ООО «Аквар-Систем».
Станислав Викторович Проценко – студент 6-го курса физического факультета.